

氢键铁电体相变的格林函数理论 (II)

王 春 雷 秦 自 楷

山东大学物理系, 济南, 250100

林 多 樑

美国纽约州立大学 Buffalo 分校物理学和天文学系

1989 年 5 月 25 日收到

在文献[1]的基础上, 计算了包括四体相互作用项的氢键铁电系统自由能, 给出了确定铁电一级相变时序参数跃变和居里温度的表示式. 通过对自由能在相变温度附近行为的详细分析, 表明了微观理论结果与朗道热力学理论完全一致, 并给出了朗道自由能表示式中各系数与微观相互作用参数之间的关系, 使各系数的物理意义更加明确. 再通过与 PbHPO_4 , PbDPO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 等晶体的实验结果比较, 进一步证明本文理论能成功地处理氢键铁电体的一级相变和二级相变问题.

PACC: 6400; 0500

一、引 言

文献[1]介绍了如何正确使用玻色型格林函数方法来处理氢键铁电体的相变问题, 并求解了包括四体相互作用的赝自旋模型. 通过分析, 还给出了判断铁电系统一级相变和二级相变的极值条件, 并给出了相图. 为了进一步确定一级相变时序参数跃变和居里温度的数值, 以及相变附近的性质, 本文计算了氢键铁电系统的自由能. 通过对自由能在临界点附近行为的详细分析, 可以看出微观理论的结果与朗道的热力学理论完全一致, 并给出了朗道的自由能表示式中各系数与二体相互作用参数和四体相互作用参数之间的关系, 使各系数的物理意义更加明确. 为了进一步验证理论结果, 我们选择了近年来研究得较多的 PbHPO_4 , PbDPO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 等三种晶体的实验结果. 前两种晶体具有二级相变, 后一种晶体具有一级相变. 比较结果表明, 当计入四体相互作用时, 理论与实验符合很好.

二、系统自由能

在外电场作用下, 计入四体相互作用后氢键铁电系统的哈密顿量为

$$H = -Q \sum_i S_i^z - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} J'_{ijkl} S_i^z S_j^z S_k^z S_l^z$$

$$-2\mu E \sum_i S_i^z, \quad (1)$$

其中 Q 为隧道穿透频率, J_{ij} 为两体相互作用参数, J_{ijkl} 为四体相互作用参数, μ 为氢键的有效电偶极矩, E 为外电场强度. S_i^z 为第 i 位置上的隧道穿透算符, S_i^z 为第 i 个氢键的两个平衡位置上质子的占有数之差, 它与极化强度 P 的关系为

$$P = 2N\mu\langle S^z \rangle. \quad (2)$$

其中 N 为单位体积中氢键的数目. (1) 式中除去四体相互作用项, 即为以前常用的赝自旋模型中的哈密顿量^[2]. 重复类似于文献[1]中用格林函数方法求相关函数的计算过程, 可得到有外电场时的相关函数为

$$(J\langle S^z \rangle + J'\langle S^z \rangle^3 + 2\mu E)\langle S^z \rangle - Q\langle S^z \rangle = 0, \quad (3a)$$

$$\frac{\langle S^z \rangle}{2[\langle S^z \rangle^2 + \langle S^z \rangle^4]} = \frac{Q}{\omega_0} \operatorname{cth}\left(\frac{\omega_0}{2k_B T}\right). \quad (3b)$$

其中
$$\omega_0 = [Q^2 + (J\langle S^z \rangle + J'\langle S^z \rangle^3 + 2\mu E)^2]^{1/2} \quad (3c)$$

$$J = \sum_i J_{ij}, \quad J' = \sum_{ikl} J_{ijkl}.$$

当外电场等于零时, 从(2)和(3)式可得到自发极化强度随温度 T 变化的关系式.

由热力学理论知道, 电场强度 E 与自由能 F 的关系为

$$E = \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T. \quad (4)$$

因而有

$$F(TP) = \int_0^P E dP + F_0(T). \quad (5)$$

其中 $F_0(T)$ 为 $P=0$ 时系统的自由能. 当 P 等于自发极化强度 P_s 时, $F(TP_s)$ 为系统的铁电相自由能, 而 $F_0(T)$ 则为顺电相自由能. 将(2)式代入(5)式得

$$\Delta F = F(TP) - F_0(T) = N \int_0^{\langle S^z \rangle} 2\mu E d\langle S^z \rangle. \quad (6)$$

由此可见, 只要从(3)式解得 E 随 $\langle S^z \rangle$ 变化的关系式, 再代入(6)式即可求得系统的自由能. 由于 $Q \neq 0$ 时, E 不能写成 $\langle S^z \rangle$ 的解析函数形式, 需进行数值计算. 为了讨论方便, 这里只考虑 $Q=0$ 的情况, 这时(3)式可简化为

$$2\mu E = -J\langle S^z \rangle - J'\langle S^z \rangle^3 + k_B T \ln \frac{1 + 2\langle S^z \rangle}{1 - 2\langle S^z \rangle}. \quad (7)$$

将(7)式代入(6)式并积分, 即得系统自由能的表示式为

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{N} = & -\frac{1}{2} J\langle S^z \rangle^2 - \frac{1}{4} J'\langle S^z \rangle^4 + \frac{1}{2} k_B T \ln(1 - 4\langle S^z \rangle^2) \\ & + \langle S^z \rangle k_B T \ln \frac{1 + 2\langle S^z \rangle}{1 - 2\langle S^z \rangle}. \end{aligned} \quad (8)$$

当外电场 $E=0$ 时, 在居里温度 T_c 处, 顺电相和铁电相的自由能相等, 即 $\Delta F=0$. 由此得到

$$-\frac{1}{2} J\langle S^z \rangle_c^2 - \frac{1}{4} J'\langle S^z \rangle_c^4 + \frac{1}{2} k_B T_c \ln(1 - 4\langle S^z \rangle_c^2)$$

$$+ \langle S^* \rangle_c k_B T_c \ln \frac{1 + 2\langle S^* \rangle_c}{1 - 2\langle S^* \rangle_c} = 0. \quad (9)$$

$$J\langle S^* \rangle_c + J'\langle S^* \rangle_c^3 - k_B T_c \ln \frac{1 + 2\langle S^* \rangle_c}{1 - 2\langle S^* \rangle_c} = 0. \quad (10)$$

顺便指出,对于二级相变,因为有 $\langle S^* \rangle_c = 0$, 用(10)式就可完全确定居里温度 T_c , 而不需计算系统的自由能. 对于一级相变,则需(9)和(10)式的联立, 才能确定居里温度 T_c 和序参数的跃变值 $\langle S^* \rangle_c$.

为了便于和朗道自由能表示式比较,将(8)式在临界点附近展开到 $\langle S^* \rangle_c^6$ 项,即

$$\begin{aligned} \Delta F = & \frac{N}{2} (4k_B T - J) \langle S^* \rangle_c^2 + \frac{N}{4} \left(\frac{16}{3} k_B T - J' \right) \langle S^* \rangle_c^4 \\ & + \frac{32N}{5} k_B T \langle S^* \rangle_c^6. \end{aligned} \quad (11)$$

再将(2)式代入(8)式得

$$\begin{aligned} \Delta F = & \frac{1}{2} \frac{4Nk_B}{(2\mu N)^2} (T - T_0) P^2 + \frac{N}{4} \frac{1}{(2\mu N)^4} \left(\frac{16}{3} k_B T - J' \right) P^4 \\ & + \frac{32}{5} \frac{Nk_B T}{(2\mu N)^6} P^6. \end{aligned} \quad (12)$$

其中 $T_0 = J/4k_B$, 即居里-外斯特征温度 T_0 只与两体相互作用常数 J 有关. 因为(11)式是在临界点附近展开的,其中第二、第三项在 $T = T_0$ 处无奇异性,且变化较小,故可近似认为该两项中 $T = T_0 = J/4k_B$. 在此情况下,(12)式可简化为

$$\begin{aligned} \Delta F = & \frac{1}{2} \frac{4Nk_B}{(2\mu N)^2} (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} \frac{N}{(2\mu N)^4} \left(\frac{4}{3} J - J' \right) P^4 \\ & + \frac{8}{15} \frac{NJ}{(2\mu N)^6} P^6. \end{aligned} \quad (13)$$

而朗道自由能表示式为

$$\Delta F = F - F_0 = \frac{1}{2} a_0 (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} b P^4 + \frac{1}{6} c P^6. \quad (14)$$

其中 a_0, b, c 皆为与温度无关的系数. 将(13)和(14)式相比,可得

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{4Nk_B}{(2\mu N)^2}, \\ b &= \frac{NJ}{(2\mu N)^4} \left(\frac{4}{3} - \frac{J'}{J} \right), \\ c &= \frac{16}{5} \frac{NJ}{(2\mu N)^6}. \end{aligned} \quad (15)$$

在朗道理论中,只讨论了 $b > 0$ 出现二级相变、 $b < 0$ 出现一级相变和 $b = 0$ 出现临界相变等三种情况. 至于在什么条件下会出现 $b > 0$ 或 $b < 0$ 或 $b = 0$ 的原因,则无法说明. 现在从(15)式即可明显看出,当四体相互作用较小,即 $J' < \frac{4}{3} J$ 时,或者说四体相互作用可以忽略不计时,对应 $b > 0$; 当四体相互作用较大,即 $J' > \frac{4}{3} J$ 时,对

应有 $b < 0$, 或者说四体相互作用不能忽略时系统才可能出现一级相变; 当 $J' = \frac{4}{3}J$ 时, 对应有 $b = 0$, 在此条件下系统出现临界相变. 还应指出, $J' = \frac{4}{3}J$ 的结果虽然是从自由能在临界点附近展开后取近似得到的, 但它也是一个严格的结果^[3].

为了进一步说明本文结果与朗道热力学理论的一致性, 我们根据(8)式, 在居里温度 T_c 附近, 作不同温度下的自由能随 $\langle S^z \rangle$ 变化(相当于随自发极化强度变化)的曲线, 如图 1 和图 2 所示. 图中 $f = \Delta F/NJ$, $t = k_B T/J$. 图 1 为二级相变时的情况. 图中 $J' = 1.2J < \frac{4}{3}J$; 曲线 *a* 的温度稍低于居里温度, 即 $T < T_c$, $t = 0.225$, 代表相变后的情况; 曲线 *b* 的温度等于居里温度, 即 $T = T_c = T_0$, $t = 0.25$, 代表相变时的情况; 曲线 *c* 的温度稍高于居里温度, 即 $T > T_c$, $t = 0.275$, 代表相变前的情况. 图 2 为一级相变时的情况, 其中曲线 *a* 对应的温度为顺电相极限温度, 即 $T = T_0$, $t = 0.250$; 曲线 *b* 对

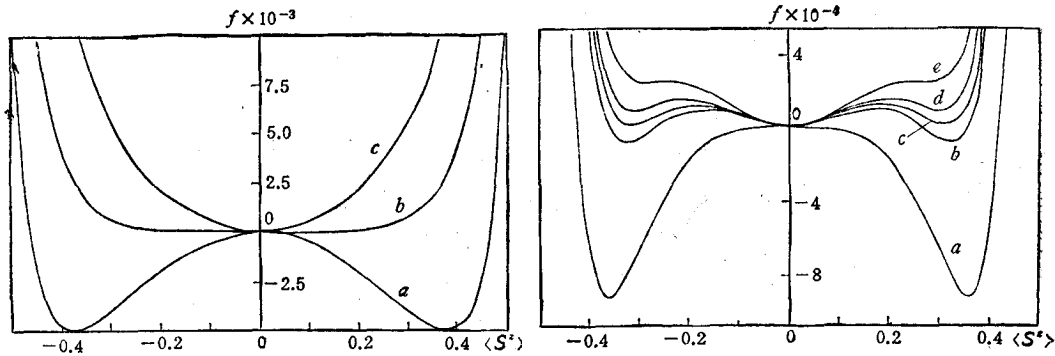
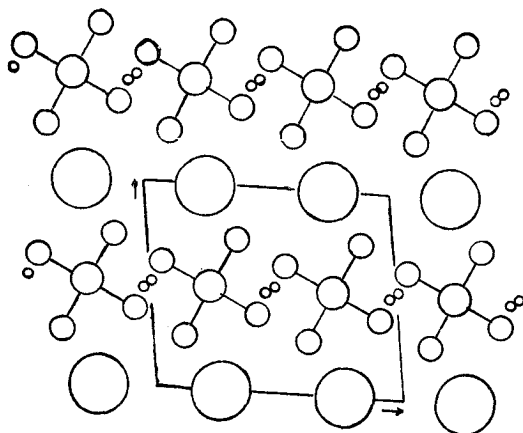


图 1 二级相变时系统自由能随 $\langle S^z \rangle$ 变化的曲线 图 2 一级相变时, 系统自由能随 $\langle S^z \rangle$ 变化的曲线

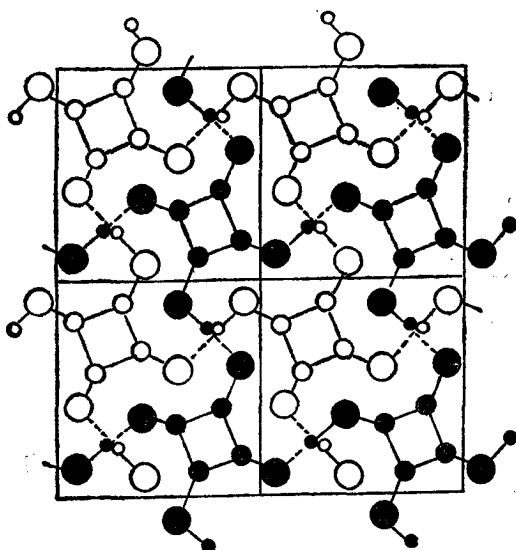
应的温度为 $T_c > T > T_0$, $t = 0.254$; 曲线 *c* 对应的温度为居里温度, 即 $T = T_c$, $t = 0.2545$, 在此温度时, 铁电相与顺电相的自由能相等; 曲线 *d* 对应的温度为 $T_A > T > T_c$, $t = 0.255$; 曲线 *e* 对应的温度为铁电相极限温度, 即 $T = T_A$, $t = 0.256$. 图 1 和图 2 中的曲线与朗道热力学理论^[2]完全一致.

三、与实验结果比较

为了在实验上验证文献[1]与本文的结果, 我们选择近年来研究得较多的并具有一定结构特色的晶体, 如 PbHPO_4 , PbDPO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 等三种晶体的实验结果进行比较. PbHPO_4 晶体的居里温度为 $T_c = 310\text{K}$, 属于二级相变, 顺电相的空间群为 $P2_1/c$, 铁电相的为 Pc , 室温时的晶体结构在(010)平面上的投影如图 3 所示. 自发极化强度方向与氢键在 ac 平面上投影平行, 重离子在相变时的位移差不多与自发极化强度方向垂直, 因而自发极化强度主要来自氢键的贡献. PbDPO_4 晶体的情况与 PbHPO_4 相似, 其居里温度为 $T_c = 452\text{K}$. $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 晶体是具有层状结构的反铁电晶体, 居里温度为 $T_c = 372\text{K}$, 属于一级相变, 顺电相的空间群为 $P2_1/m$, 反铁电相为 $I4/m$, 室温时的晶体结构在

图 3 PbHPO_4 晶体结构在(010)平面上的投影

(001)平面上的投影如图 4 所示. 图中空心圆为 $z = 0$ 层原子分布, 实心圆为 $z = c/2$ 层原子分布. 子晶格的自发极化强度与氢键平行, 因而自行极化强度主要来自氢键的贡献. 大家知道, KDP 型晶体的自发极化强度与氢键垂直, 对自发极化强度的贡献主要是 K^+ 和 P^{5+} 离子沿 c 轴方向的位移, 而与氢键无关. 由于赝自旋模型是描述氢键铁电体中质子运动的行为, 故可预期, 这个模型更适宜于描述 PbHPO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等类型的晶体.

图 4 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 晶体结构在(001)平面上的投影

PbHPO_4 晶体^[4]和 PbDPO_4 晶体^[5]的自发极化强度随温度的变化如图 5 和图 6 所示. 图中虚线为实验曲线, 实线为本文计算曲线. 模型参数数值如表 1 所示. 图中曲线 a 为没有计入四体相互作用时, 自发极化强度随温度变化的计算结果; 曲线 b 为计入四体相互作用时, 自发极化强度随温度变化的计算结果. 容易看出, 计入四体相互作用后, 理论计算与实验结果达到定量相符的程度. 还要指出, PbHPO_4 晶体的四体相互作用常数 J' 虽然接近于两体相互作用参数 J 的一半, 但它们对哈密顿量的贡献之比为

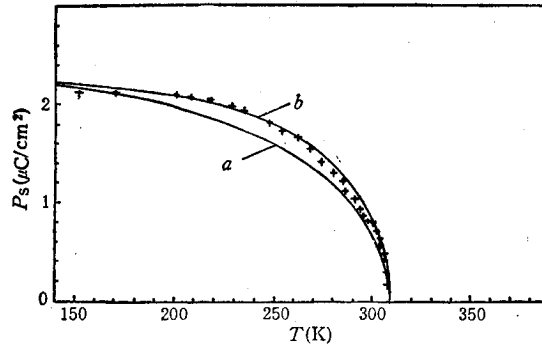
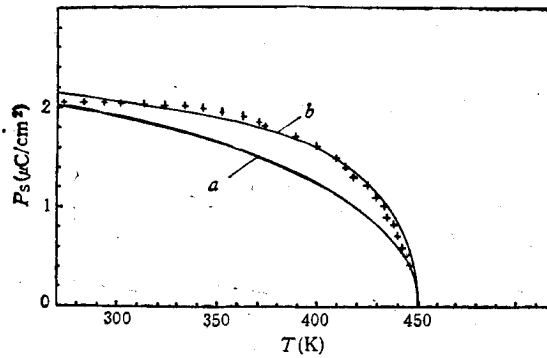
图 5 PbHPO₄ 晶体的自发极化强度随温度的变化图 6 PbDPO₄ 晶体的自发极化强度随温度的变化

表 1 模型参数数值

参数 晶体	$\Omega(\text{cm}^{-1})$	$J(\text{cm}^{-1})$	$J'(\text{cm}^{-1})$	$\langle S^z \rangle_c$	$T_c(\text{K})$
PbHPO ₄	2.168	862.08	448	0	310
PbDPO ₄	0.273	1256.56	1049.36	0	452
H ₂ C ₄ O ₄	0	1029.42	1692.44	0.258	372

$$\frac{\frac{1}{4} \sum_{ijkl} J_{ijkl} S_i^z S_j^z S_k^z S_l^z}{\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z} \approx \frac{\frac{1}{4} J' \left(\frac{1}{2}\right)^4}{\frac{1}{2} J \left(\frac{1}{2}\right)^2} \approx 0.05$$

对于 PbDPO₄ 晶体为

$$\frac{\frac{1}{4} J' \left(\frac{1}{2}\right)^4}{\frac{1}{2} J \left(\frac{1}{2}\right)^2} \approx 0.1.$$

这就表明,四体相互作用项对哈密顿量的贡献是很小的。

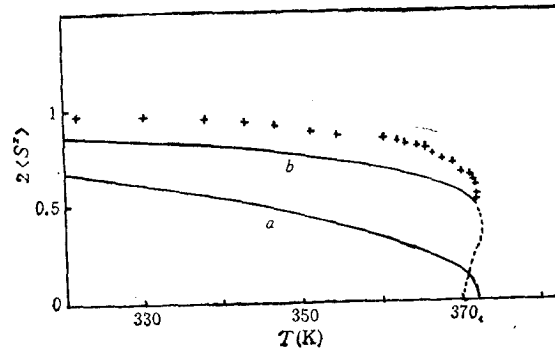


图 7 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 晶体子晶格的自发极化强度随温度的变化

$\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 晶体 61 子晶格的自发极化强度随温度的变化如图 7 所示。图中虚线为实验曲线,实线为本文计算曲线。模型参数数值如表 1 所示。 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 晶体为一级相变,隧道穿透频率 Ω 很小,可以忽略。曲线 a 为不计入四体相互作用时的计算结果;曲线 b 为计入四体相互作用时的计算结果。从图 7 中看出,不计入四体相互作用时,理论只能给出二级相变的结果。当计入四体相互作用的贡献后,就能得到与实验相符的一级相变结果。

四、结 论

本文在计入四体相互作用的基础上,计算了系统的自由能,分析了自由能在相变温度附近的行为,其结果与朗道热力学理论所预言的完全一致。给出了朗道自由能表示式中各系数与微观相互作用常数之间的关系,使各系数的物理意义更加明确,并给出了出现各级相变条件: $J'/J < \frac{4}{3}$ 时为二级相变; $J'/J = \frac{4}{3}$ 时为临界相变; $J'/J > \frac{4}{3}$ 时为一级相变。以及居里温度 T_c 和序参数的跃变值 $\langle S^* \rangle_c$ 。选择了三种晶体的实验结果与本文进行比较。对具有二级相变的 PbHPO_4 和 PbDPO_4 晶体,在计入四体相互作用后,自发极化强度随温度变化的理论曲线与实验结果定量相符。对具有一级相变的 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 晶体,只有计入四体相互作用后,才能得到与实验相符的结果。这就表明,一级相变的产生与四体相互作用有关,只有考虑四体相互作用的贡献后,才能满意地讨论铁电体的一级相变、二级相变和临界相变等问题。

- [1] 王春雷、张晶波、秦自楷、林多樑,物理学报,38(1989),1740 .
- [2] R. Blinc, B. Žekš, Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics, North-Holland, (1974).
- [3] C.L. Wang, Z.K. Qin and D. L. Lin, Phys. Rev., B39(1989), 680.
- [4] F. Smutny and J. Fousek, Ferroelectrics, 21(1978) 385.
- [5] T.J. Negran et al., Ferroelectrics, 6(1978), 179.
- [6] G. Fialer, J. Petersson and D. Michel, Z. Phys. B,67(1987),387.

GREEN'S FUNCTION THEORY OF PHASE TRANSITION IN HYDROGEN-BOND FERROELECTRICS (II)

WANG CHUN-LEI QIN ZI-KAI

Department of Physics, Shandong University, Jinan, 250100

D. L. LIN

*Department of Physics and Astronomy, State University of New York
at Buffalo, Amherst, New York 14260, USA*

(Received 25 May 1989)

ABSTRACT

Based on our paper (I), we calculate the free energy of the hydrogen-bond ferroelectrics system with four-body interactions, and propose the conditions to determine the Curie temperature and the discontinuity of the first order phase transition. The detailed analysis of free energy around the transition temperature indicates that the results of our microscopic model coincide with the predictions of Landau's theory. And the relations between the coefficients in Landau free energy and the microscopic interaction constants are obtained, that makes the physical meaning of these coefficients more clear. By comparing with the experimental data of PbHPO_4 , PbDPO_4 , and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ crystals, we confirm that our theory can successfully explain the first order ferroelectric phase transition as well as the second order transition.

PACC: 6400; 0500